

公開特許公報

昭52—154436

⑤Int. Cl².
A 63 B 37/00
C 08 K 5/04
C 08 L 9/00
C 08 L 23/08

識別記号
CAF

⑥日本分類
120 G 511.2
25(1) B 211
25(1) C 111.213
25(1) A 271.33

府内整理番号
6692—25
6746—48
6358—48
7438—48

⑦公開 昭和52年(1977)12月22日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑧二層ソリッドゴルフボール

⑨特願 昭51—69675
⑩出願 昭51(1976)6月16日
⑪発明者 藤尾亮太
秋川市二宮1584—10
同 北山素純
秋川市二宮1548—6
同 小高文雄

川越市通町9—5
⑫発明者 館村隆史
小平市小川東町2800—1
同 案西司朗
東村山市恩多町2—30—1
⑬出願人 ブリヂストンタイヤ株式会社
東京都中央区京橋1丁目1番地
ノ1
⑭代理人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明細書

1.発明の名称 二層ソリッドゴルフボール

2.特許請求の範囲

1. (a) 少なくとも約%のシス-1,4結合含有量を有するポリブタジエン100重量部
(b) 多官能不飽和エステルタ-2重量部
(c) メタクリル酸および/またはアクリル酸5~10重量部
(ここで(b)と(c)の合計量が15~30重量部であり、かつ(b)/(c)が55/45~80/20の範囲にあることを要する)
(d) 液化亜鉛60~80重量部、および
(e) アルキルバーオキサイド0.5~5重量部
からなる組成物を加熱硬化してなるソリッド芯に、
(f) 溶失正接が0.08より小さいエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩100重量部、および
(g) 無機充填剤1~5重量部

からなる外皮を被覆してなる二層ソリッドゴルフボール。

2. 前記ポリブタジエン(a)のシス-1,4結合含有量が少なくとも90%である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
3. 前記多官能不飽和エステル(b)がエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、およびテトラメチロールメタントリアクリレート。モノメタクリレートから選ばれた少なくとも一つのエステルである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
4. 前記成(c)がメタクリル酸である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
5. 前記液化亜鉛(d)が活性液化亜鉛である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
6. 前記アルキルバーオキサイド(e)がジクミルバーオキサイドである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

7. 前記無機充填剤(c)がシリカ、酸化亜鉛、および二酸化チタンの中から選ばれた少なくとも一つの充填剤である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
8. 前記多官能不飽和エステル(b)の含有量が、11.5～17.5重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
9. 前記メタクリル酸および/またはアクリル酸(c)の含有量が6～25重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
10. 前記(b)と(c)の合計量が18～26重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
11. 前記(b)／(c)が57/43～73/25の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

12. 前記酸化亜鉛(c)の含有量が63～70重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

3.発明の詳細を説明

本発明はポリブタジエンと多官能不飽和エステルと不飽和カルボン酸からなるソリッド芯に特定のエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩からなる外皮を被覆した、とくに初速度の改善された二層ソリッドゴルフボールに関する。

ゴルフボールの飛距離は、打球時の初速度、回転数、打出し角度、重さ、形状、慣性モーメント、ディンプルの形状などの数多くの要因によつて影響を受ける。他の条件が同一であるとすると打球時の初速度が大きい程飛距離が大きくなるのでゴルフボールの初速度を改善することとはゴルフボールの性能の向上に留ましいことである。

ソリッドゴルフボールはJ.B.Bartechにより提案されて以来数多くの例が公表されているにもかかわらず飛翔特性が従来からの糸巻きボールに比較して劣る等の欠点を有しておりその解決が望ま

れていた。例えは多官能不飽和エステルとメタクリル酸からなる均一層ソリッドゴルフボールに関しては特開昭44-48423号に開示されているが初速度の面で改善する余地を残していた。さらに多官能不飽和エステルからなるソリッド芯にエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩から作られた外皮を被覆した二層ソリッドゴルフボールは特公昭44-9257号に開示されているが、初速度および耐久性が劣り、軟らかすぎて打球時の感触が悪く、競技用ボールとしては満足できなかつた。即ち競技用ゴルフボールとしては飛距離の他に耐久性、さらには定性的には前述し難い打球時の感触等の性能がバランス良く保たれる必要があるが、従来のソリッドゴルフボールは均一層および二層のいずれも上記性能に何らかの欠点を有していた。

本発明は上述のソリッドゴルフボールの欠点を改善した二層ソリッドゴルフボールを提供するものである。

本発明は(a)少なくとも約0.5～1.4結合含有量を有するポリブタジエン100重量部、(b)多官

能不飽和エステルタ～20重量部、(c)メタクリル酸および/またはアクリル酸5～10重量部(ここで(b)と(c)の合計量が15～26重量部であり、かつ(b)/(c)が55/45～80/20の範囲にあることを要する)、(d)酸化亜鉛60～80重量部、および(e)アルキルパーオキサイド0.5～5重量部からなる組成物を加熱硬化してなるソリッド芯に、(f)損失正確が0.08より小さいエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩100重量部、および(g)無機充填剤1～5重量部からなる外皮を被覆してなる二層ソリッドゴルフボールに係るものである。

本発明による特定のソリッド芯に特定の外皮を被覆してなる二層ソリッドゴルフボールは、従来のソリッドゴルフボールよりも初速度が大きく、耐久性が優れており、かつ適度の硬度を保つので打球時の感触も良好であることを本発明者らは初めて見出したのである。このようなバランスの良いゴルフボールとしての性能は従来の糸巻きボールの優れた性能と均一ソリッドボールの優れた性能をあわせ持つものであり競技用ボールとしての

使用に適したものとなりうる。

以下、本発明を具体的に述べる。

本発明による二層ソリッドゴルフボールの芯は(a)ポリブタジエン100重量部に対して(b)多官能不飽和エステルタ~20重量部、(c)メタクリル酸および/またはアクリル酸5~10重量部(ここで(b)と(c)の合計量は15~30重量部であり、かつ(b)/(c)が55/45~80/20の範囲にあることを要する)、(d)硬化亜鉛60~80重量部、および(e)アルキルバーオキサイド0.5~5重量部からなる均一混合物を一体成型して得られた小球体からなるものである。

ここで(b)のポリブタジエンとしてはシス-1,4結合を少なくとも90%以上含むポリブタジエンであり、その中でもシス-1,4結合を90%以上含むシスポリブタジエンが好ましい。

上記ポリブタジエンに対し主たる架橋用モノマーの一つとして用いられる(c)成分である多官能不飽和エステルは二価ないし四価アルコールのアクリル酸あるいはメタクリル酸エステルである。具体的には二官能不飽和エステルとしてはエチレン

グリコールジメタクリレート、三官能不飽和エステルとしてトリメチロールプロパントリメタクリレート、四官能不飽和エステルとしてテトラメチロールメタントリアクリレート・モノメタクリレート等が好ましい。この中でもトリメチロールプロパントリメタクリレートが特に好ましい。多官能不飽和エステルはポリブタジエン100重量部当たりタ~20重量部、好ましくは11.5~17.5重量部使用される。多官能不飽和エステルがこれより少ないと初速度が低く、またこれより多くしても初速度の向上は望めないので高価な多官能不飽和ポリエステルをいたずらに多く使用することは好ましくない。

(d)と共に使用される(c)成分はメタクリル酸又はアクリル酸又はその混合物でありこのうちメタクリル酸が好ましい。(c)成分はポリブタジエン100重量部に対して5~10重量部、好ましくは6~8.5重量部が用いられる。(c)成分がこれより少ないと得られたゴルフボールは歎らかすぎ、初速度および耐久性も劣る。一方(e)成分が10重量部を越

えると得られたボールは硬すぎて初速度も低くなる。

本発明による初速度のすぐれたゴルフボールを得るにはさらに(b)成分と(c)成分の合計量が15~30重量部、好ましくは18~26重量部であることが肝要である。更に(b)と(c)の比、(b)/(c)は55/45~80/20好ましくは57/43~75/25の範囲内でなければならない。これらの範囲を超えた場合初速度はいずれも低下する。(b)と(c)ははじめよく混合しておいて(b)に同時に添加するのが良い。

本発明による二層ソリッドゴルフボールの芯には(c)成分として硬化亜鉛が加えられる。中でも粒子の小さい活性硬化亜鉛が初速度の向上と耐久性の点で好ましい。硬化亜鉛は(b)成分と反応して金属イオン結合による架橋剤として作用する他に、ゴルフボールの重さを調節する充填剤としての機能を併せ持つ。一般にゴルフボールの飛距離は前述のような諸要因によつて影響を受けやすいが、他の要因が同一であるとすると同一初速度において重さの大きいボールほど飛距離も大きいことが、

知られている。本発明においてはゴルフボールの公認標準規格重量の上限値45.92グラムに近い状態なわち44.5~45.92の範囲に収めるため、硬化亜鉛は60~80重量部、好ましくは63~70重量部用いられる。

もちろん、充填剤として硬化亜鉛の一部をその重量に相当する硫酸バリウム、シリカ、その他金属化合物またはその混合物でおき換えてかまわない。

(b)、(d)、(c)および(e)成分の混合組成物を硬化させるためにラジカル開始剤としてアルキルバーオキサイド(e)が添加される。(d)の中で特にシクミルバーオキサイドが好ましい。所望の硬度と反応活性を得るのに必要なバーオキサイドの量は0.5~5.0重量部である。

本発明のゴルフボールの芯の製法を例示すれば、(a)ポリブタジエンに(b)多官能不飽和エステルを入り、(c)メタクリル酸あるいはアクリル酸をはじめよく混合したモノマー混合物、(d)硬化亜鉛および(e)アルキルバーオキサイドを同時に添加し混合

した場合物を球状のモールドで成型・硬化して得られる。硬化温度は120～180℃、好みしくは140～170℃の範囲である。

本発明の二層ボールの外皮は損失正接が0.08より小さいエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩100重量部と(2)無機充填剤1～5重量部からなるものである。

(2)成分であるエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩の不飽和カルボン酸とは、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸およびソルビン酸等を指し、また金属塩の金属の種類として例えばナトリウムおよび亜鉛等が挙げられる。本発明で用いる(2)成分はエチレンと不飽和カルボン酸の組成や金属塩の種類により規定されることなく、損失正接が0.08より小さいことが肝要である。

エチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩としては例えばサーリン(米国デュポン社商品名)がこれに含まれる。しかし一口にサーリンと首つても、巾広く特性の異なる多くの商柄が知られて

おり、本発明者らはそのうち12種類について(1)、100ヘルツにおける損失正接を測定した結果、損失正接が0.08より小さい(1)からなる外皮(2)種類を用いたゴルフボールのみが初速値の向上に寄与することを初めて見出した。損失正接測定用の試料は次のとく用意した。サーリン△樹脂を160℃で5分間予熱し、ついで100kg/cm²圧、160℃で5分間成形しさらに5分間かけて室温に冷却後5mm×2mm×40mmの短棒型試料を切り出して測定に供した。損失正接は高出力型粘弹性スペクトロメーター(岩本製作所製)を用いて測定した。ここで損失正接とはエネルギーの保存に喫する尺度であり、この値が小さいほどエネルギー損失が小さい。

外皮には白色化剤として通常1～5重量部の無機充填剤(2)を含む。(2)として例えばシリカ、酸化亜鉛、二酸化チタン等が挙げられる。

外皮を前記芯に被覆する方法は例えば次の手順による。前記球形のソリッド芯をはじめ半球状に成形された二枚の外皮に包み、モールドで100～180℃で加圧成形する。この場合2枚の半球放

状外皮を芯に固着するため補助手段が必要である。このような手段の一つは機械的方法、例えば多数の小凹凸を芯表面に持たせることであり、そのためには特別の加工を行なう必要がある。他の方法は接着剤を使用することである。芯に外皮を被覆する方法としては上記加工法の他にインジェクション方式も採用できる。

本発明を更に具体的に説明するため、以下に実施例を挙げる。例中の配合はすべて重量部(以下単に部といいう)で示してある。

ゴルフボールの初速値はゴルフボール打撃試験機(トルー・テンバー社製)を使用し、ウッドノ番のクラブを用いて約3メートル/秒のヘッドスピードにおける打撃試験を行なつた。この条件は一般人がウッドノ番のクラブでボールを打つ場合のヘッドスピードの最高値に近いと考えられる。なおゴルフボールの初速値は一般にボール速度その他の外的要因に影響を受けやすく、従つて比較の対象となる例はすべて同一日に測定を行なつた。

耐久試験は重量3切のおもりを1.5mmの高さか

ら自由落下させボールに衝撃を与え、ボール表面にクラックが発生するまでこれを繰り返し、その繰り返し回数を測定して行なつた。

実施例1～2・比較例1～3

表1に示した芯配合の組成物をモールド中で150℃で6分間加圧成形し、直径37.1mmのソリッド芯を得、これに表の配合の外皮(厚さ2.3～2.5mm)を包み込み直径41.6mmのゴルフボール用モールド中で溶融成形して得たソリッド二層ゴルフボールの硬度等の測定、初速値、耐久性を試験した結果を表1に示した。

実施例1および2は多官能不飽和エステル12.5番とメタクリル酸7.5番を配合したものである。一方比較例1～3は多官能不飽和エステルとメタクリル酸の合計量は実施例と同じか少であるが多官能不飽和エステルおよびメタクリル酸のいずれの配合量も本発明の範囲外の場合である。

表1から明らかのように本発明のゴルフボールは初速値が大きく、ボール硬度が適正で、かつ耐久性もすぐれたバランスのとれたゴルフボール

であることがわかる。これに対して比較例1の場合のようにメタクリル酸の量が多すぎるとボールは硬くなりまた初速度は明らかに低下する。比較例3に示したように、メタクリル酸のみを芯に用いたものは初速度が低く、かつボールは硬すぎる。逆に多官能不飽和エステルのみを芯に用いた場合は耐久性が劣り、初速度が低く、さらにボールは軟かすぎる。

ここで、ボール初速度が1メートル/秒増加すると飛距離は少なくとも4メートル増加することが知られている。市販の競技用同一種ソリッドゴルフボールと競技用糸巻きボールの初速度の差は本実験例とはほぼ同一の条件(ただし、ボール直径は24.0)で約1メートル/秒であつた。したがつて本発明のボールは初速度がかなり向上していることがわかる。

表 1

		実験例			比較例		
		1	2	1	2	3	
芯 配 合	シスボリブタジエン (註1) (芯)	100	100	100	100	100	
	トリメチロールプロパントリメタクリレート (x)	12.5	-	8	20	-	
	テトラメチロールメタントリアクリレート・モノメタクリレート (x)	-	12.5	-	-	-	
	メタクリル酸 (MMA) (x)	7.5	7.5	12	-	20	
	多官能不飽和エステル/MMA (重量比)	62.5/37.5	62.5/37.5	40/60	100/0	0/100	
	活性炭化亜鉛 (觸) (x)	65	65	65	65	65	
外 皮 配 合	ジクミルバーオキサイド (x)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	サーリン1706(損失正味0.0521) (感)	100	100	100	100	100	
	チタン白 (成形チタン) (x)	3	3	3	3	3	
特 性 値	重 量 (グラム)	45.1	45.4	45.4	44.9	45.9	
	初速度 (メートル/秒) (註2)	66.6	66.4	65.6	65.7	65.5	
	ボール硬度	適 正	適 正	硬すぎ	軟かすぎる	硬すぎる	
	耐久性相較 (註3)	310	320	-	100	-	

註1 日本合成ゴム社製 商品名BR01:シス-1,4 結合含有量 97%

註2 調定日 A. ヘッド速度45.4±0.2メートル/秒、ボール速度 15.0

註3 比較例2の耐久性相較を100とした。

実施例 3

トリメチロールプロパントリメタクリレートの配合量を15.5部に変えた他は実施例1と同じ配合で得られた二層ソリッドボールについて得られた結果を表Ⅲに示した。

比較例 4～5

トリメチロールプロパントリメタクリレートとメタクリル酸の混合比が異なる（ただし両者の和は変わらない）他は実施例3と同じ配合で得られたゴルフボールの特性値を表Ⅲに併記した。

実施例3および比較例4～5の結果から明らかのように本発明のゴルフボールは初速度がすぐれ硬度も適正である。比較例4に示した多官能不飽和エステルが少ないボールは硬すぎ、逆に比較例5に示したメタクリル酸を含まないボールは軟かすぎていすれば不適当である。

比較例 6

トリメチロールプロパントリメタクリレートを2.5部に減じた他は実施例1と同じ配合で得られたゴルフボールの特性値を表Ⅳに示した。多官能不飽和エステルが少ない本比較例のボールは初速度が明らかに低い。

表Ⅳ

		比較例 6
芯	シスボリブタジエン (部)	100
配	トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT)(部)	2.5
合	メタクリル酸(MAA) (部)	7.5
成	TMPT/MAA (重量比)	25/75
性	活性酸化亜鉛 (部)	65
性	ジクミルバーオキサイド (部)	1.8
性	重量 (グラム)	45.3
性	初速度 (メートル/秒) (注)	65.6
性	ボール硬度	やわらかすぎる

注 制定条件は表Ⅰと同じ

芯	配合	実施例3		比較例4		比較例5		注
		(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	(部)	
シスボリブタジエン		100	100	100	100	100	100	
トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT) (部)		15.5	11	2.5				
メタクリル酸(MAA) (部)		(部)	7.5	12	1			
TMPT/MAA (重量比)			67.5/32.5	48/52	100/0			
活性酸化亜鉛 (部)		(部)	65	65	65			
ジクミルバーオキサイド (部)		(部)	1.8	1.8	1.8			
初速度 (メートル/秒) (注)			45.5	45.7	45.5			
ボール硬度			65.6	65.2	65.4			
注 初速度は表Ⅰと同じ								

実施例4～7、比較例7～8

芯の配合を次のように固定し、損失正味の異なるエチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩、具体的には商品名サーリン樹脂（デュポン社製）を外皮に用いたゴルフボールにつき初速度を比較した結果を表Ⅴに示した。

芯の配合

シスボリブタジエン	100 部
エチレングリコールジメタクリレート(EGD)	11.5 部
メタクリル酸(MAA)	8.5 部
EGD/MAA (重量比)	57.5/42.5
活性酸化亜鉛	65 部
ジクミルバーオキサイド	2.0 部

外皮の配合

エチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩	100 部
チタン白	3 部

表Ⅴから明らかなように損失正味が0.08より小さいサーリン樹脂を外皮に用いたゴルフボールは

損失正極が0.08より大きいサーリン樹脂を外皮に用いたゴルフボールよりも初速度が大きい。

表 IV	比較例	比較例					
		4	5	6	7	7	8
失算合体の構成 (サーリンの結構)	失算合体全構成の 金属の構成	11.07	17.06	15.60	16.05	15.57	16.01
失算合体全構成の 金属の構成	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム	ナトリウム
損失正極	0.0475	0.0521	0.0738	0.0755	0.0808	0.0889	
重量(グラム)	45.4	45.5	45.5	45.2	45.2	45.1	
初速度(メートル/秒) (注)	64.8	65.3	65.0	65.1	65.5	63.5	

注 初速度 B. ヘッド速度 45.6±0.1メートル/秒、ボール温度 50

注 初速度 C. ヘッド速度 45.5±0.2メートル/秒、ボール温度 50

実施例 8、比較例 9

表 V に示すように多官能不飽和ポリエステルおよびメタクリル酸の配合量を同一にした二層ソリットドボールと均一層ソリットドボールを作成した。実施例 8 における外皮は実施例 1 と同じである。また比較例 9 の活性硬化剤の量は実施例 8 におけるゴルフボールと重量がほぼ等しくなるよう減じてある。得られたボールの初速度を表 V に示した。

表 V から明らかのように本発明の二層ソリットドゴルフボールは類似配合で、重量がほぼ等しい均一層ソリットドボールに比べ初速度が大きい。

表 V	比較例 9	比較例 8					
		失速例 9	失速例 8	失速例 8	失速例 8	失速例 8	失速例 8
芯 メタクリル酸 (MMA)	シスボリブタジエン (部)	100	100	11.5	11.5	8.5	8.5
ED/MMA (重量比)	ED/MMA (重量比)	(+) 57.5/42.5	(+) 57.5/42.5	(+) 65	(+) 65	(+) 1.8	(+) 1.8
活性硬化剤 ジクミルペーカサイド	二層ソリットド	二層ソリットド	二層ソリットド	二層ソリットド	二層ソリットド	二層ソリットド	二層ソリットド
ボールの構成	球 重量 (グラム)	45.1	44.7	41.1	41.1	63.8	62.4
性 初速度 (メートル/秒)	性 初速度 (メートル/秒)	64.8	65.3	64.8	65.3	65.0	65.1

手 続 拡 正 書

昭和 52 年 2 月 1 日

特許庁 長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

昭和 51 年 特許願 第 69675 号

2. 発明の名称

二層ソリッドゴルフボール

3. 拡正をする者

事件との関係 特許出願人

(527) ブリヂストンタイヤ株式会社

4. 代理人 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
片山ビルディング7階
電話(581) 2241番(代表)5925 弁理士 杉村曉 秀 印 外1名

5.

6. 拡正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

7. 拡正の内容 (別紙の通り)

特開昭52-154436(8)

1. 明細書第10頁第15行と第16行目の間に次の節を
を挿入する。「本発明において、上記ソリッド芯の配合成分
にステアリン酸を加えるとボールの初速度が向
上する。しかしあまり多量に加えると質量が少
さくなりすぎるので5部以下の場合で用いるこ
とが好ましい。」

2. 同第2頁の最後に次の実施例を追加する。

「実施例9~12

表Ⅳに示すような配合でステアリン酸の添
加量を種々に変えたソリッド芯を用いた二層ソ
リッドボールを作成し質量と初速度を測定した。表Ⅳに示すようにステアリン酸を添加するこ
とによりボールの初速度が向上することが認め
られる。

表Ⅳ

		実 施 例			
		9	10	11	12
芯	シスボリブタジエン(部)	100	100	100	100
配	トリメチロールプロベントリ メタクリレート(TMPT)(%)	11.5	11.5	11.5	11.5
合	メタクリル酸(MAA)(%)	8.5	8.5	8.5	8.5
外	TMPT/MAA(重合比)	57.5 42.5	57.5 42.5	57.5 42.5	57.5 42.5
皮	活性酸化亜鉛(部)	70	70	70	70
配	ジクミルバーオキサイド(%)	24	24	24	24
合	ステアリン酸(%)	0.0	1.0	3.0	5.0
外	サーリン1605 (損失正規0.0755)(部)	100	100	100	100
皮	酸化チタン(%)	3.0	3.0	3.0	3.0
合	重 量(グラム)	450	450	448	447
特	初速度(註)(メートル/秒)	65.5	65.7	65.0	65.9
性					
能					

註 測定日 D、ヘッド速度 45.5 ± 0.2 メートル/秒、
ボール温度 20°C 代理人弁理士 杉村曉秀 印 外1名

手 続 拡 正 書

昭和 52 年 5 月 11 日

特許庁 長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

昭和 51 年 特許願 第 69675 号

2. 発明の名称

二層ソリッドゴルフボール

3. 拡正をする者

事件との関係 特許出願人

(527) ブリヂストンタイヤ株式会社

4. 代理人

〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
片山ビルディング7階
電話(581) 2241番(代表)5925 弁理士 杉村曉秀 印 外1名6. 拡正の対象 明細書の特許請求の範囲
発明の詳細を説明の欄

7. 拡正の内容 (別紙の通り)

1. 明細書第1頁第3行～第4頁第3行を下記の通りに訂正する。

「2等特許請求の範囲

1. ボリブタジエン、重合架橋性モノマー、充填剤、硬化剤からなるソリッド芯にエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塗および無機充填剤からなる外皮を被覆して得られる二層ソリッドゴルフボールにおいて、前記ボリブタジエンが少なくとも40%のシス-1,4結合含有量を有するボリブタジエン(a)であり、前記重合架橋性モノマーが多官能不飽和エステル(b)とメタクリル酸および/またはアクリル酸(c)の混合物であり、(b)成分および(c)成分の配合量を(a)成分100重量部に対してそれぞれ9～20重量部および5～10重量部とし、(b)成分と(c)成分の合計量を15～30重量部とし、かつ(b)/(c)を55/45～60/20の範囲とし、外皮の前記エチレンと不飽和カルボン酸共重合体の

特開昭52-154436(9)
金属塗(a)の損失正接が0.08より小さいことを特徴とする二層ソリッドゴルフボール。

2. 前記ボリブタジエン(a)のシス-1,4結合含有量が少なくとも90%である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
3. 前記多官能不飽和エステル(b)がエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、およびテトラメチロールメタントリアクリレート・モノメタクリレートから選ばれた少なくとも一つのエステルである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
4. 前記酸(c)がメタクリル酸である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
5. 芯に用いる充填剤が亜鉛化合物単独または亜鉛化合物と硫酸バリウムまたはシ

リカである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

6. 硬化剤がアルキルバーオキサイドである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
7. 前記アルキルバーオキサイドがジクミルバーオキサイドである特許請求の範囲第6項記載の二層ソリッドゴルフボール。
8. 前記多官能不飽和エステル(b)の含有量が11.5～17.5重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
9. 前記メタクリル酸および/またはアクリル酸(c)の含有量が6～8.5重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
10. 前記(b)と(c)の合計量が18～26重量部である特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。
11. 前記(b)/(c)が57/43～75/25の範囲に

ある特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。

12. 外皮に用いる充填剤がシリカ、酸化亜鉛または二酸化チタンである特許請求の範囲第1項記載の二層ソリッドゴルフボール。」

2 明細書第5頁第19行～第6頁第11行を下記の如く訂正する。

「本発明の二層ソリッドゴルフボールはポリブタジエン、重合架橋性モノマー、充填剤、硬化剤からなるソリッド芯にエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩および無機充填剤からなる外皮を被覆して得られるもので、前記ポリブタジエンが少なくとも40%のシス-1,4結合含有量を有するポリブタジエン(a)であり、前記重合架橋性モノマーが多官能不飽和エステル(b)とメタクリル酸および/またはアクリル酸(c)の混合物であり、(b)成分および(c)成分の配合量を(a)成分100重量部に対してそれぞれ9～20重量部および5～10重量部とし、(b)成分と(c)成分の合計量を15～30重量部とし、かつ(b)/(c)を $55/45 \sim 80/20$ の範囲とし、外皮の前記エチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩(d)の損失正味が0.08より小さいことを特徴とする。」

3 同第2頁第3～11行を下記の如く訂正する。

「本発明における二層ソリッドゴルフボールの

特開昭52-154436(10)
芯は(a)ポリブタジエン100重量部に対して(b)多官能不飽和エステル9～20重量部および(c)メタクリル酸および/またはアクリル酸5～10重量部(ここで(b)と(c)の合計量は15～20重量部であり、かつ(b)/(c)が $55/45 \sim 80/20$ の範囲にあることを要する)を均一に混合し一体成型して小球体としたものであるが、前記原料の配合時にはこの球のゴルフボールの芯を形成する場合と同様に充填剤、硬化剤等の添加剤を適宜添加する。」

4 同第9頁第11行～第10頁第15行を下記の如く訂正する。

「前述の如く本発明の二層ソリッドゴルフボールの芯を製造するに当つては上記(a)、(b)および(c)成分の他に充填剤および硬化剤を加える。前記充填剤としては酸化亜鉛のような亜鉛化合物が好ましい。亜鉛化合物は公知のように(d)成分を中和して金属イオン結合による架橋剤として作用する他にゴルフボールの重さを調節する充填剤としての機能を併せ持つ。本発明において

は(c)成分の配合量は公知のカルボン酸を主体とするボールよりも少なく架橋剤として必要な亜鉛化合物の量はせいぜい10重量部である。ところで、一般にゴルフボールの飛距離は前述のようを諸要因によつて影響を受けやすいが、他の要因が同一であるとすると同一初速度において重さの大きいボールほど飛距離も大きいことが知られている。本発明において、亜鉛化合物はゴルフボールの公認規格重量の上限値45.92グラムに近い状態、すなわち44.5～45.9グラムの範囲に收めるため中和剤として必要な量を越える亜鉛化合物が加えられる。従つて亜鉛化合物の量はボール全体の大きさ、ソリッド芯の径及び外皮の厚さによつて変えなければならない。例えば芯の直径が37.1mmでボール全体の外径が41.15mmのゴルフボールにおいては前記の重量を賦与するのに必要な亜鉛化合物は60～80重量部、好ましくは63～70重量部である。しかしこれ以外の大きさのボールでは配合すべき亜鉛化合物の量は当然変化する。例えば現在使

用されている最も大きいボールはボール全体の外径が42.8mmであり、この場合芯の直径は38.2mm程度で、かかるボールでは亜鉛化合物の必要量は20～40重量部である。従つてゴルフボールの亜鉛化合物の添加量は20～80重量部の範囲とするのが好ましい。

上記亜鉛化合物としては、酸化亜鉛が最も一般的に用いられるが、水酸化亜鉛や炭酸亜鉛のように(d)成分と中和反応するものであれば同様に用いることができる。炭酸亜鉛の中では粒子径の小さい活性炭酸亜鉛が耐久性の点で好ましい。もちろん亜鉛化合物のうちの重塩酸与剤として作用する部分を公知の他の充填剤、例えは硫酸ベリウム、シリカ、その他の金属化合物またはその混合物をおき換えてもかまわない。

本発明においては、(a)、(b)および(c)成分並びに充填剤の混合組成物を硬化させるために硬化剤としてラジカル開始剤であるアルキルペーパーオキサイドを添加する。アルキルペーパーオキサイドの中では特にジクミルペーパーオキサイドが好まし

い。所望の硬度と反撥特性を得るために必要なバーオキサイドの量は0.5~5.0重量部である。」

5. 同第10頁第16~20行を下記の如く訂正する。

「本発明のゴルフボールの芯の製法を例示すれば、(a)ポリブタジエンに(b)多官能不飽和エステルと(c)メタクリル酸あるいはアクリル酸をはじめよく混合したモノマー混合物に充填剤およびアルキルバーオキサイドを同時に添加し混合」

6. 同第11頁第8行および第13行並びに第12頁第3行「(d)」を「(d)」に訂正する。

7. 同第11頁第4~7行を下記の如く訂正する。

「本発明の二層ボールの外皮は損失正接が0.08より小さいエチレンと不飽和カルボン酸共重合体の金属塩(d)と無機充填剤からなるものである。該無機充填剤は普通(d)成分100重量部に対して1~5重量部の範囲で添加する。」

8. 同第12頁第13行「充填剤(d)を含む。(d)として」を「充填剤を含む。該無機充填剤として」に訂正する。

9. 同第19頁表Ⅴ中芯配合の第3行「メタクリレート(MAA)」を「メタクリル酸(MAA)」に訂正する。

10. 同第20頁表Ⅴ中特性値の二層ソリッドおよび均一層ソリッドの欄の第2行「41.1」2箇所を夫々「41.15」に訂正する。

11. 昭和52年2月1日発出しの手続補正第3頁表Ⅵの註の後に下記を加入する。

「実施例13

表Ⅳに示す配合物を150°Cで30分モールド中で硬化して直徑37.4mmのソリッド芯を調製し、実施例4と同じサーリン1707からなる外皮を被覆し、ボール直徑41.45mmの二層ソリッドボールを作成し評価した。結果を表Ⅴに示す。

表Ⅳ

芯 配 合	シスポリブタジエン	(部)	100
	トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT)(%)		11.5
	メタクリル酸(MAA)(%)		8.5
	TMPT/MAA(重量比)		57.5/42.5
	活性化亜鉛(部)		55
	ジクミルバーオキサイド(%)		3.2
特性 値	ボール重量(グラム)		44.5
	・ 初速度(メートル/秒)(註)		67.0
	・ 速度		適正

註 測定条件は表Ⅰと同じ。

実施例14~16

表Ⅳに示す配合物をモールド中で150°Cで30分間硬化して得られたソリッド芯(直徑37.2mm)に表に示すサーリン外皮を包み込みゴルフモールド中で溶融成型して得た直徑41.15mmのソリッド二層ゴルフボールの評価結果を表Ⅴに示す。

表Ⅴ

実施例		14	15	16
芯 配 合	シスポリブタジエン(部)	100	100	100
	トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT)(部)	11.5	11.5	11.5
	メタクリル酸(MAA)(部)	8.5	8.5	8.5
	TMPT/MAA(重量比)	57.5/42.5	57.5/42.5	57.5/42.5
	活性化亜鉛(部)	55	32.5	-
	塩基性炭酸鉄(註1)(部)	-	32.5	65
外 皮 配 合	ジクミルバーオキサイド(部)	3.2	3.2	3.2
	サーリン1707(部)	100	100	100
	チタン白(部)	3	3	3
	重 量(グラム)	45.6	45.3	44.9
特 性 値	初速度(メートル/秒)(註2)	66.5	66.6	66.4
	ボール速度	適正	適正	適正

註1 正岡化学工業(株)製

註2 測定日E、ヘッド速度45.6±0.2m/sec、

ボール温度15°C

実施例 17、比較例 10 ~ 11

表IXに示される芯配合の組成物をモールド中で150°Cで30分間加圧成型し、直徑38.2mmのソリッド芯を得た。この芯に表の配合の外皮(厚さ2.3~2.5mm)を被覆し、ゴルフボールモールド中で溶融成型して得た直徑42.8mmの二層ソリッドゴルフボールの評価結果を表IXに示す。

表 IX

	実施例 17	比較例 10	11	
芯 配 合	シスボリブタジエン (部)	100	100	100
	トリメチロールプロパン			
	トリメタクリレート(TMPT) (部)	11.5	20	0
	メタクリル酸(MAA) (部)	8.5	-	20
	TMPT/MAA (重量比)	57.5 42.5	100 /0	0 /100
	活性酸化亜鉛 (部)	30	30	30
外皮 配合	ジクミルバーオキサイド (部)	3.2	3.2	3.2
	サーリン1707 (部)	100	100	100
	チタン白 (部)	3	3	3
特 性 値	重 量 (グラム)	45.1	44.9	45.2
	初速度(注) (メートル/秒)	67.8	67.0	66.8
	ボール硬度	適 正	硬すぎる	軟かすぎる

註　測定日ア、ヘッド速度45.7±0.2m/sec、

ボール温度15°C

ボールの直徑が大きくなつても本発明のボールは初速度が大きく硬度も適正である。

参考までに実施例17のソリッド芯、市販のアクリル酸系二層ボールのソリッド芯Aおよび同じく市販のエスティル系二層ボールのソリッド芯Bの耐久性試験を行なつたところ、実施例17の耐久性を100とした場合ソリッド芯AおよびBはそれぞれ10および6であつた。」

代理人弁理士　杉　村　曉　秀
外1名